

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 2832

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16.01.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.01.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10002559**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.08.2002**
(Věstník č. 8/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP01/00432**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/53228**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 04 B 14/02

C 09 C 3/00

(71) Přihlašovatel:

BROCKHUES GMBH & CO. KG, Walluf, DE;

(72) Původce:

Egger Christian, Pralormo, IT;
Nungess Klaus, Neu-Isenburg, DE;
Veit Adolf, Wiesbaden, DE;
Vogler Stefan, Walluf, DE;

(74) Zástupce:

**PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Pigmentový granulát k barvení stavebních hmot
a způsob jeho výroby**

(57) Anotace:

Pigmentový granulát k barvení stavebních hmot a způsobu výroby takových granulátů, kde pigmentové granuláty se granulují ze směsi, která zahrnuje pigment, minimálně jedno smáčedlo a/nebo pojidlo a/nebo bubřidlo, prostředek ke snížení sklonu k prokvétání a/nebo prostředek ke zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování.

CZ 2001 - 2832 A3

Pigmentový granulát k barvení stavebních hmot a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká pigmentových granulátů k barvení stavebních hmot a způsobu výroby takových granulátů.

Dosavadní stav techniky

K barvení stavebních hmot, obzvláště cementových stavebních hmot jako kupříkladu betonu, se v současnosti používají především anorganické pigmenty, obzvláště na bázi různých oxidů železa. Pigmentové granuláty přitom vykazují oproti práškům a pastám značné a podstatné výhody, např. při manipulaci, vyvarování se prachu apod., ale i vzhledem ke svým disperzním vlastnostem.

Z DE-A1 29 08 202 je známé použití uhlíkových preparátů (s 30% až 80% vody) jako perlových granulátů k barvení v cementovém průmyslu. Tato technika není u jiných pigmentů použitelná, a granuláty s takovým obsahem vody jsou zásadně nevýhodné, i pro účely použití v oblasti stavebních hmot.

Z DE-A1 29 40 156 je známé granulování pigmentů spolu s pojivy prostřednictvím granulace rozprašováním. Takto vytvořené pigmentové granuláty nacházejí použití při výrobě barevných inkoustů, barvení syntetických hmot, laků apod. Vztah k barvení stavebních hmot, asfaltu apod. neexistuje.

Z EP-A2 0 191 278 jsou známy barevné granuláty s více než 5 hmotnostními % až 50 hmotnostními % vody. Podle tohoto technického naučení jsou granuláty s nižším obsahem vody pro stavení hmoty nepoužitelné.

V DE-A1 36 19 363 jsou poprvé popsány pigmentové granuláty, použitelné k barvení stavebních hmot, které mohou zahrnovat jiné pigmenty než uhlík. Podle tohoto stavu techniky jsou z takovýchto pigmentů smísením s pojivou a následným sušením rozprašováním vytvářeny mikrogranuláty. U pojiv se jedná v zásadě o organická pojiva, jako kupříkladu ligninsulfonát. Tyto granuláty jsou komerčně úspěšné.

V DE-A1 39 18 694 jsou navrhovány mikrogranuláty bez organických pojiv. Jako pojiva se zde používají anorganické sloučeniny, obzvláště oxidy a/nebo hydroxidy a odpovídající hydráty. Takovéto produkty jsou v praxi často problematické, protože mají sklony k neúplné dispergaci při zapracování do betonu apod.

EP-A1 0 567 882 popisuje nabalované, slisované a rozprašované granuláty s pojivou jako zejména strojní olej, vosk, parafin apod., které slouží k barvení asfaltu. Doplňkově k pojivům mohou být nasazeny látky jako ligninsulfonát, melasa, škrob apod. Látky jako ligninsulfonát nelze podle této nauky používat jako pojiva samotné.

Z EP-A1 0 650 939 je známé lisování pigmentů oxidů železa s pojivou pod velice nízkými lisovacími tlaky, přičemž nemají být překročeny liniové síly 15 kN/cm a mají být nastaveny hustoty mezi 0,5 g/cm³ a 3 g/cm³. Tyto snadno slisované práškové produkty jsou pak rozdrceny na zrna a prášek, a následuje granulace nabalováním obvyklého druhu. Lisovací krok zřejmě nemá na vlastnosti granulátu žádný prokazatelný účinek, jedná se zásadně o běžné granulování nabalováním. Jako pojiva se používají anorganické nebo organické látky, zejména oleje atp.

Z EP-A1 0 657 511 je známá výroba pigmentových granulátů s laktózou coby pojivem prostřednictvím sušení rozprašováním při zbytkové vlhkosti pod 2,5 hmotnostních %.

19.09.01

Pod „granuláty“ se v kontextu tohoto popisu rozumí každý materiál, jehož střední velikost zrn byla ve srovnání s výchozím materiálem prostřednictvím ošetřovacího kroku zvětšena. „Granuláty“ tedy zahrnují nejen rozprašovací granuláty a slisované granuláty, nýbrž např. i produkty ošetření za vlhka s následným rozmělněním.

Vzhledem k významným výhodám, ve srovnání s prášky, pastami apod., se granuláty po desetiletí používají průmyslově v maximálním rozsahu. Rovněž ve zpracování pigmentů se již dávno prosadilo granulování.

Zkušenosti, učiněné s pigmentovými granuláty v jiných oblastech, však nelze jednoduše přenést na barvení stavebních hmot, asfaltu apod. Granuláty, které by teoreticky měly být takřka perfektně vhodné, se v praxi často ukazují jako nevyhovující, neboť spolu nekombinují všechny potřebné vlastnosti.

Tak se sice často dosáhne dobré pevnosti granulátu, což brání jeho zničení při balení a transportu a potlačuje tvorbu prachu, na druhé straně tak však může být negativně ovlivněna dispergace, a nedochází k žádoucímu homogennímu zbarvení a potřebnému vyvinutí síly barvy.

Granuláty s velmi dobrými barevnými vlastnostmi a snadnou dispergací jsou na druhé straně často příliš měkké a rozpadají se již před zapracováním do stavební hmoty, což vede ke zvýšené tvorbě prachu, ke zbytkům v obalech, ke snížené tekutosti a tudíž k častým chybám v dávkování.

Z četných možností granulování se v praxi prosadilo granulování rozstřikováním, zatímco například teoreticky zcela srovnatelné fluidizační granulování zatím nedalo vzniknout žádným použitelným granulátům.

V poslední době se objevily návrhy granulátů se zcela vzdát a místo nich používat potažené prášky. Jako příklad bu-

19.09.01

diž uvedena WO 97/20892. Zůstává vyčkat, zda se tímto způsobem lze vyhnout širokému rozdělení velikosti zrn na základě zhrudkovatění atd., a zda bude možné takové potažené prášky používat, aniž by docházelo k problémům s prachem, jaké byly typické pro stav techniky před zavedením pigmentových granulátů.

Na podporu rozdělení, převádění do stavu suspenze a dispergování pigmentových granulátů se používají smáčedla a pojiva, která jsou volena tak, aby se granulát rozpadl s požadovaným disperzním účinkem. Veškeré dosud používané směsi smáčedel a pojiv na podporu dispergování však vykazují tu nevýhodu, že zesilují sklon k prokvétání obzvláště u cementových stavebních hmot. U fenoménu prokvétání putují pozvolna určité komponenty směsi stavebních hmot, v případě betonu nebo cementu především vápenec (CaCO_3), kupříkladu v důsledku zvětřování, uvolňování nebo stárnutí materiálu, v rozpuštěné formě k povrchu a tvoří tam po odpaření rozpouštědla nežádoucí, stále se obnovující povlak.

Podstata vynálezu

Podstatným úkolem tohoto vynálezu je na tomto pozadí navrhnout způsob barvení stavebních hmot pomocí pigmentových granulátů, který podporuje barvicí účinek pigmentů a současně zmírňuje sklon k prokvétání, obzvláště cementových stavebních hmot. Dále je úkolem tohoto vynálezu udat způsob, který umožňuje zvýšit obsah pigmentu ve směsi ke granulování.

K řešení tohoto úkolu slouží příznaky definované v nezávislých nárocích.

Přednostní formy provedení vynálezu jsou popsány v podnárocích.

19.09.01

Úkol vynálezu je řešen tím, že se pigmenty, obzvláště ve formě pigmentového prášku a/nebo pigmentového filtračního koláče, a běžná smáčedla a pojiva při výrobě pigmentových granulátů navíc smísí s minimálně jedním prostředkem na snížení sklonu k prokvétání a/nebo prostředkem ke zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování. Přitom bylo překvapivě zjištěno, že tyto prostředky působí synergisticky, to jest že prostředky, které přispívají ke zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování, zesilují účinek zabraňující prokvétání odpovídajících (jiných) prostředků. Přitom se prostřednictvím vynálezeckého způsobu docíluje skvělé homogenity stejně jako excellentní síly barvy zbarvení.

Prostředky ke snižování sklonu k prokvétání jsou vynálezecky zvoleny ze sloučenin, které váží ionty kovů alkalických zemin. Přednostně se volí takové sloučeniny, které s ionty kovů alkalických zemin tvoří těžko rozpustné soli nebo komplexy, obzvláště stabilní komplexy.

Komplexotvorné látky u vynálezeckého způsobu zahrnují aminopolykarbonové kyseliny jako EDTA, alkan-1,1-difosfonové kyseliny, polyoxykarbonové kyseliny, polyaminy, korunový ether, komplexotvorné polymery apod. Komplexotvorné polymery mohou být zvoleny z funkcionalizovaných polystyrolů, polyakrylátů, polyakrylnitrilenů, polyvinylalkoholů nebo poethyleniminů, které jako funkční skupiny vykazují zbytky kyseliny iminodiotové, hydrochinolinu, tiomočoviny, guanidinu, ditio-karbamatu, kyseliny hydroxamové, amidoximu, kyseliny aminofosforečné, cyklické nebo necyklické polyaminové, merkaptanové, 1,3-dikarbonylové zbytky nebo zbytky korunových etherů.

Obzvláště upřednostňovány jsou u vynálezeckého způsobu sloučeniny, které s ionty kovů alkalických zemin tvoří těžko rozpustné soli, jako oxin (8-chinolinol), polykarbonové kyse-

19.09.01

liny, přednostně oxalové kyseliny, nebo jejich odpovídající soli, stejně jako mýdla. U zvláště přednostní formy provedení se používají mýdla, kupříkladu běžná, komerčně dostupná mýdla, a z nich zejména měkká mýdla. Měkká mýdla mohou zahrnovat mazlavá mýdla a draselná mýdla. Přednostně se používají mazlavá mýdla obzvláště přednostně mazlavá mýdla na bázi rostlinných olejů.

Ke zvýšení obsahu pevné látky, obzvláště obsahu pigmentu, ve směsi ke granulování, se vynálezecky používají prostředky, které podporují zkapalnění pevného pigmentu po přidání vody stejně jako formování granulí, obzvláště při sušení rozprašováním. Poslední fakt je výhodný tehdy, když jsou ve směsi ke granulování obsaženy výše uvedené sloučeniny, snižující sklon k prokvétání, s povrchově aktivními vlastnostmi (jako např. mýdla). U této přednostní formy provedení vzniká synergistický efekt, když je jak nadaditivně podporován obsah pigmentu ve směsi ke granulování a tvorba formy granulátů, tak i nadaditivně redukován sklon k prokvétání komponentů stavebních hmot. Prostředky ke zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování lze však výhodně použít i tehdy, když se nepoužijí žádné prostředky na snížení sklonu k prokvétání, neboť například při sušení rozprašováním se v důsledku zvýšení podílu pigmentu v rozprašované pigmentové slurry (pigmentové emulzi) podstatně sníží náklady na rozprašování granulátu. Stejně tak lze prostředky na snížení sklonu k prokvétání výhodně použít, i když se nepoužijí prostředky k tvorbě formy.

Prostředek na zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování může být zvolen ze sloučenin, které nejsou lipofilní. Přednostně může být zvolen z monohydroxysloučenin nebo polyhydroxysloučenin, monohydroxyaminosloučenin nebo polyhydroxya-

minosloučenin nebo karboxylátů nebo kombinací těchto sloučenin.

U vynálezeckého způsobu výroby pigmentových granulátů mohou být jako monohydroxysloučeniny použity jednomocné, primární, sekundární nebo terciální, alkylsubstituované nebo nesubstituované alkoholy, jako kupříkladu 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-2-propanol apod. Přednost se dává alkoholům od C_3 výše. Vynálezecky používané polyhydroxysloučeniny zahrnují vícemocné alkylsubstituované nebo nesubstituované alkoholy, kupříkladu dioly, glykoly jako ethylenglykol a polyalkylenglykoly, glycerin, alkoholy cukru jako sorbit a inosit, trimetylolpropan apod. Přednostně se u předkládaného vynálezu používá 2-methyl-1-propanol a glykoly.

Dále zahrnují u vynálezeckého způsobu výroby pigmentových granulátů používané monohydroxyaminosloučeniny jednomocné, primární, sekundární nebo terciální, alkylsubstituované nebo nealkylsubstituované aminoalkoholy, jako kupříkladu 2-amino-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 3-amino-1-propanol, 2-amino-2-methyl-1-propanol apod. Upřednostňují se aminoalkoholy od C_3 výše. Jako vynálezecké polyhydroxyaminosloučeniny se mohou použít vícemocné alkylsubstituované nebo nesubstituované alkoholy jako například 2-amino-2-methyl-1,3-propandiol apod. U přednostní formy provedení předkládaného vynálezu se používají aminoalkylpropanoly s alkylovými zbytky C_1 až C_4 , obzvláště alkylové zbytky C_1 jako kupříkladu 2-amino-2-metyl-1-propanol.

Použitelné jsou mimoto další sloučeniny s relativně nízkou molekulovou hmotností (přednostně C_1 až C_{100} , obzvláště přednostně C_3 až C_{25}), které nesou jednu nebo více hydrofilních skupin. Přitom se může jednat o skupiny NH_2 - a OH -, ale i o skupiny etherové, karboxylové, skupiny funkcí kyselin apod., eventuálně i v neutralizované (solné) formě.

Celkové množství prostředku na snížení sklonu k prokvétání, použitého u vynálezeckého způsobu výroby pigmentových granulátů činí minimálně 0,01 hmotnostních %, přednostně 0,05 až 0,5 hmotnostních % a obzvláště přednostně 0,1 až 0,2 hmotnostních %, vztaženo na celkové množství směsi ke granulování.

Celkové množství prostředku ke zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování u vynálezeckého způsobu výroby pigmentových granulátů činí minimálně 0,01 hmotnostních %, přednostně 0,1 až 1 hmotnostních % a obzvláště přednostně 0,3 až 0,7 hmotnostních %, vztaženo na celkové množství směsi ke granulování.

Vynálezecky může být pigment smíchán jako směr prášků nebo jako suspenze v rozpouštědle s minimálně jedním smáčedlem a/nebo pojivem a/nebo bubřidlem, prostředkem na snížení sklonu k prokvétání a/nebo prostředkem na zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování. Jako způsob granulování mohou být použity běžné známé prostředky jako zhuštění, slisování, stlačení nebo briketování, sušení nabalováním, sušení rozprašováním nebo fluidizační sušení stejně jako kombinace výše uvedených způsobů. Přednostně se používá rozprašovací metoda.

Smáčedlo resp. pojidlo resp. bubřidlo pro tento granulát se volí tak, aby se granulát rozpadl s požadovaným disperzním účinkem. Obzvláště jsou vhodná smáčedla a pojidla rozpustná ve vodě, jako obzvláště ligninsulfonát apod., dále jsou vhodná pojidla s účinkem bubřidla resp. pravá bubřidla. Zde se jedná většinou o silně hydrofilní polymery s odpovídajícím způsobem velkou schopností absorpce pro vodu, kupříkladu určité deriváty celulózy, dextrany, příčně zesítěný polyvinylpyrrolidon apod. Místo nich nebo doplňkově mohou být použity hydrofilní prostředky, jako kupříkladu PEG-estery mastných kyselin apod.

Rovněž mohou být použity určité anorganické součásti jako pod účinkem vody plynotvorné reaktivní systémy.

Suchá pojiva jako laktóza, cukr apod. se všeobecně upřednostňují méně, mohou však být výhodně použity pro speciální aplikace.

Důležitý volicí komponent pro vynálezecké granuláty je vodní sklo, obzvláště draselné vodní sklo, které se přidává k vodnaté výchozí směsi ke granulování a působí jako pojidlo a zhušťovací prostředek. Přednostně se používají přísady v oblasti pod 1 hmotnostním % (vztaženo na celkovou směs).

Volba smáčedla, pojidla a/nebo bubřidla probíhá tak, aby byl granulát při nasazení k procesu barvení, tedy obvykle ve vodnatých směsích stavebních hmot, dostatečně rychle a dostatečně plně suspendován a/nebo dispergován. Zda hraje roli rovněž druh pigmentu, způsob granulování a konečná úprava, takže se příslušné vhodné směsi stanoví prostřednictvím odpovídajících jednoduchých pokusů.

U všech výše uvedených forem provedení vynálezu lze vynálezecky výhodně ovlivnit manipulaci, zapracování do stavební hmoty, disperzní vlastnosti, barevnou denzitu apod. tím, že granulát se před smícháním se stavební hmotou na povrchu ošetří. Obzvláště může být granulát potažen antiadhézním prostředkem a/nebo smáčedlem. Tyto prostředky se volí tak, aby nevedly k zhrudkovatění a spečeninám granulátu v balení, tedy aby nebyly příliš hygroskopické. Na druhé straně je žádoucí účinek podporující smáčivost.

Použití granulátů při smíchání se stavebními hmotami odpovídá známým a obvyklým postupům.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklad slouží k vysvětlení vynálezu.

Příklad

Granulát, který je vhodný k vynálezeckému způsobu barvení stavebních hmot, byl vyroben podle následujícího receptu:

látka	hmotnostní %
čerstvá voda	32,90
polyakrylát (40%ní)	1,30
draselné vodní sklo	0,15
železitá červeň	65,00
2-Amino-2-methyl-1-propanol	0,50
mazlavé mýdlo	0,15
sodný loup	

Stavební hmoty, které byly obarveny tímto způsobem vyrobeným pigmentovým granulátem, vykazovaly výtečnou dispergaci pigmentových granulátů ve směsi stavebních hmot a tudíž skvělou homogenitu stejně jako velmi dobrou sílu barvy obarvení. Zároveň se vyznačovaly nanejvýš nepatrným sklonem k prokvétání komponentů směsi stavebních hmot.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Pigmentový granulát k barvení stavebních hmot, vyrobený ze směsi, zahrnující pigment, minimálně jedno smáčedlo a/nebo pojidlo a/nebo bubřidlo, prostředek na snížení sklonu k prokvétání a/nebo prostředek ke zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování.
2. Granulát podle nároku 1, přičemž prostředek na snížení sklonu k prokvétání je zvolený ze skupinu sloučenin, které váží ionty kovů alkalických zemin.
3. Granulát podle nároku 2, přičemž sloučeniny, které váží kovy alkalických zemin jsou zvoleny ze sloučenin, které s ionty kovů alkalických zemin tvoří těžko rozpustné soli.
4. Granulát podle jednoho z předcházejících nároků, přičemž prostředky na snížení sklonu k prokvétání jsou zvoleny z mýdel.
5. Granulát podle nároku 4, přičemž mýdla zahrnují mazlavá mýdla.
6. Granulát podle jednoho z nároků 1 až 3, přičemž prostředek na snížení sklonu k prokvétání je oxalová kyselina nebo oxalát.
7. Granulát podle nároku 1 nebo 2, přičemž prostředky na snížení sklonu k prokvétání jsou zvoleny ze sloučenin, které s ionty kovů alkalických zemin tvoří komplexy.
8. Granulát podle jednoho z předcházejících nároků, přičemž celkové množství prostředků na snížení sklonu k prokvétání leží v oblasti od 0,05 do 0,5 hmotnostních %, vztaženo na celkové množství směsi ke granulování.
9. Granulát podle nároku 8, přičemž celkové množství prostředků na snížení sklonu k prokvétání leží v oblasti

- 0,1 až 0,2 hmotnostních %, vztaženo na celkové množství směsi ke granulování.
10. Granulát podle jednoho z předcházejících nároků, přičemž směs na výrobu granulátu navíc obsahuje vodní sklo.
 11. Granulát podle nároku 10, přičemž vodní sklo je draselné vodní sklo.
 12. Granulát podle nároku 10 nebo 11, přičemž množství vodního skla resp. draselného vodního skla činí méně než 1 hmotnostní %, vztaženo na celkové množství směsi ke granulování.
 13. Granulát podle nároku 1, přičemž prostředky ke zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování jsou zvoleny ze skupiny, sestávající z monohydroxysloučenin nebo polyhydroxysloučenin, monohydroxyaminosloučenin nebo polyhydroxyaminosloučenin, karboxylátů a kombinací těchto sloučenin.
 14. Granulát podle nároku 13, přičemž hydroxyaminosloučeniny zahrnují aminoalkylpropanoly s alkylovými zbytky C₁ až C₄.
 15. Granulát podle nároku 14, přičemž aminoalkylpropanoly zahrnují aminoethylpropanoly.
 16. Granulát podle nároku 13, přičemž hydroxysloučeniny zahrnují methylpropanoly a glykoly.
 17. Granulát podle nároku 1, přičemž celkové množství prostředků ke zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování leží v oblasti 0,1 až 1 hmotnostních %, vztaženo na celkové množství směsi ke granulování.
 18. Granulát podle nároku 17, přičemž celkové množství prostředků ke zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování leží v oblasti 0,3 až 0,7 hmotnostních %, vztaženo na celkové množství směsi ke granulování.

19. Granulát podle jednoho z předcházejících nároků, přičemž pigment zahrnuje pigmentový prášek a pigmentový filtrační koláč.
20. Způsob výroby granulátu podle jednoho z předcházejících nároků, přičemž pigment je jako prášková směs nebo jako suspenze smíchán v rozpouštědle s minimálně jedním smáčedlem a/nebo pojivem a/nebo bubřidlem, prostředkem na snížení sklonu k prokvétání a/nebo prostředkem ke zvýšení obsahu pigmentu ve směsi ke granulování.
21. Způsob podle nároku 20, přičemž granulát je vytvořen zhuštěním, tlačením, slisováním nebo briketováním, sušením nabalováním, rozstříkáváním nebo fluidizačním sušením nebo kombinací těchto způsobů.
22. Způsob podle nároku 20 nebo 21, přičemž granulát je před smícháním se stavebními hmotami potažený antiadhézním prostředkem a/nebo smáčedlem.